



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032540

(51)⁸ C09K 11/61

(13) B

(21) 1-2017-02001

(22) 16/11/2015

(86) PCT/US2015/060806 16/11/2015

(87) WO2016/081340 26/05/2016

(30) 14/549,847 21/11/2014 US

(45) 25/07/2022 412

(43) 25/08/2017 353A

(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America

(72) MURPHY, James, Edward (US); GARCIA, Florencio (ES); CHOWDHURY,

Ashfaqul, Islam (US); SISTA, Srinivas, Prasad (IN); SETLUR, Anant, Achyut (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP CHẤT PHÁT QUANG PHA TẠP Mn^{4+} BỀN MÀU

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu bao gồm bước cho tiền chất có công thức (I),



ở nhiệt độ cao tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu;

trong đó:

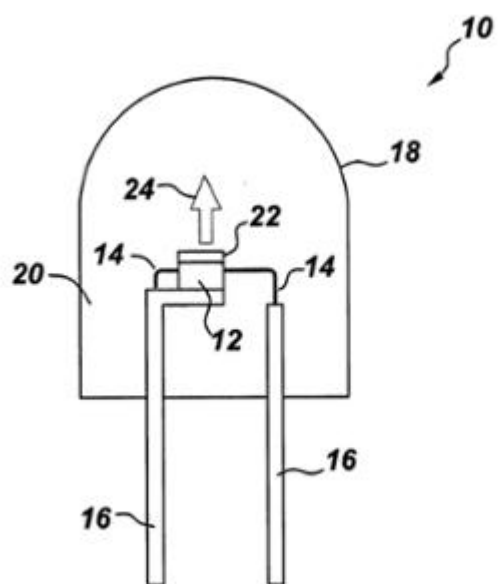
A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của $[MF_y]$ ion;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,9% khối lượng đến 4% khối lượng, tính theo tổng khối lượng. Sáng chế còn đề cập đến chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu được điều chế theo quy trình nêu trên, thiết bị chiếu sáng (10) và thiết bị đèn nền bao gồm chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu và chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu được điều chế theo quy trình này, thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền bao gồm chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu.

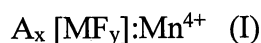
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất phát quang phát màu đỏ trên cơ sở florua dạng phức được hoạt hóa bằng Mn^{4+} , như các chất được mô tả trong US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng kết hợp với chất phát quang phát màu vàng/màu xanh lá như YAG:Ce hoặc các chế phẩm màu đỏ thẫm khác để đạt được ánh sáng màu trắng ấm (CCTs < 5000 K trên ổ vật thể đen, chỉ số hoàn màu (CRI, color rendering index) > 80) từ đèn điốt phát quang (LED, light emitted diode) màu xanh dương, tương đương với CRI được tạo ra bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện hành. Các chất này hấp thụ ánh sáng màu xanh dương một cách mạnh mẽ và phát một cách hiệu quả ở bước sóng nằm trong khoảng từ 610-635nm và phát màu hơi đỏ thẫm/hồng ngoại gần. Do đó, hiệu quả phát sáng được tối đa hóa hơn chất phát quang đỏ mà có khả năng phát đáng kể trong vùng màu đỏ sâu hơn tại đó độ nhạy của mắt là thấp. Hiệu suất lượng tử có thể lớn hơn 85% trong vùng kích thích màu xanh dương (440-460nm).

Mặc dù hiệu quả và CRI của hệ thống chiếu sáng sử dụng nguồn florua pha tạp Mn^{4+} có thể là khá cao, một hạn chế tiềm ẩn là độ nhạy của chúng với sự thoái biến trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm (HTHH) cao và thông lượng ánh sáng cao. US 2014/0264418 mô tả quy trình có thể làm tăng độ bền màu của florua dạng phức pha tạp Mn^{4+} chứa đến 1,5% khối lượng là mangan. Tuy nhiên, vẫn có nhu cầu cải thiện độ bền màu và các đặc tính quan trọng khác dùng cho đèn LED cho các chất chứa lượng mangan cao hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tóm lại, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} . Tiền chất có công thức (I) được tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao để tạo thành chất phát quang pha tạp Mn^{4+} :



trong đó:

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF]_y$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,9% khối lượng đến khoảng 4% khối lượng, tính theo tổng khối lượng.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức (I).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh, và ưu điểm này và khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả sau có dựa vào hình vẽ kèm theo trong đó các chi tiết được đánh số như nhau trong toàn bộ các hình vẽ, trong đó:

FIG. 1 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG. 2 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo khác phương án của sáng chế;

FIG. 3 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo phương án khác nữa của sáng chế;

FIG. 4 là hình phối cảnh cắt trích của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG. 5 là hình phối cảnh dưới dạng giản đồ của thiết bị được gắn vào bề mặt (surface-mounted device-SMD) của đèn nền LED.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong các quy trình theo sáng chế, tiền chất không bền màu đến chất phát quang bền màu được tôi, hoặc được cho tiếp xúc với nhiệt độ cao, trong khi tiếp xúc với khí quyển chứa chất oxy hóa chứa flo. Tiền chất là phức florua pha tạp Mn^{4+} có công thức I. Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ "phức florua hoặc chất phát quang", có nghĩa là hợp chất phối trí, chứa ít nhất một tâm phối trí, được bao quanh bởi ion florua có vai trò

làm phối tử, và được bù điện tích bằng ion trái dấu, nếu cần. Trong một ví dụ, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, tâm phối trí là Si và ion trái dấu là K. Phức florua đôi khi được viết dưới dạng tổ hợp của florua đơn, nhị phân nhưng sự biểu diễn này không chỉ ra số phối trí cho các phối tử xung quanh tâm phối trí. Dấu ngoặc đơn (đôi khi được bỏ đi cho đơn giản) chỉ ra rằng phức ion này bao hàm một loại hóa chất mới, khác với ion florua đơn. Chất hoạt hóa ion (Mn^{4+}) còn đóng vai trò làm tâm phối trí, thay thế cho một phần của tâm của mạng vật chủ, ví dụ, Si. Mạng vật chủ (bao gồm ion trái dấu) có thể biến đổi đặc tính kích thích và phát của chất hoạt hóa ion.

Lượng mangan trong tiền chất pha tạp Mn^{4+} có thể thấp đến mức khoảng 0,9% khối lượng (khoảng 3,5% mol). Lượng mangan trong tiền chất pha tạp Mn^{4+} có thể cao đến mức khoảng 3% khối lượng (khoảng 12% mol), và cụ thể là khoảng 3,4% khối lượng (khoảng 14% mol), và cụ thể hơn là khoảng 4% khối lượng (khoảng 16,5% mol). Đặc tính phát sáng của tiền chất có công thức I có thể được duy trì hoặc thậm chí được cải thiện với lượng Mn tương đối cao bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế.

Theo phương án cụ thể, tâm phối trí của tiền chất, nghĩa là, M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc tổ hợp của chúng. Cụ thể hơn là, tâm phối trí là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng, và ion trái dấu, hoặc A trong công thức I, là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng, và y bằng 6. Ví dụ về tiền chất có công thức I bao gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Theo phương án cụ thể, tiền chất có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Nhiệt độ tại đó tiền chất được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo là nhiệt độ bất kỳ nằm trong khoảng từ 200°C đến khoảng 700°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 350°C đến khoảng 600°C trong quá trình tiếp xúc, và theo một số phương án từ khoảng 500°C đến khoảng 600°C. Tiền chất chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa trong thời gian đủ để chuyển hóa nó thành chất phát quang bền màu. Thời gian và nhiệt độ là có liên quan với nhau, và có thể được điều chỉnh cùng với nhau, ví dụ, tăng thời gian trong khi giảm nhiệt độ, hoặc tăng nhiệt độ trong khi giảm thời gian. Theo phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, cụ thể ít nhất là bốn giờ, cụ thể hơn ít nhất là sáu giờ, và cụ thể nhất ít nhất là tám giờ.

Sau khi giữ ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian mong muốn, nhiệt độ trong lò nung có thể được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát trong khi duy trì việc oxy hóa khí quyển trong thời gian làm lạnh ban đầu. Sau thời gian làm lạnh ban đầu, tốc độ làm lạnh có thể được kiểm soát với tốc độ giống hoặc khác nhau, hoặc có thể không được kiểm soát. Theo một số phương án, tốc độ làm lạnh được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ 200°C. Theo phương án khác, tốc độ làm lạnh được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ tại đó là an toàn để làm sạch khí quyển. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 50°C trước khi việc làm sạch khí quyển flo bắt đầu.

Việc làm giảm nhiệt độ với tốc độ được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút có thể tạo ra sản phẩm chất phát quang có đặc tính mỹ mẫn hơn việc giảm nhiệt độ với tốc độ 10°C/phút . Theo một số phương án, tốc độ có thể được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể hơn là với tốc độ $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút.

Khoảng thời gian trong đó nhiệt độ được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát có liên quan đến nhiệt độ tiếp xúc và tốc độ làm lạnh. Ví dụ, khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm lạnh là 10°C/phút , khoảng thời gian để kiểm soát tốc độ làm lạnh có thể nhỏ hơn một giờ, sau đó nhiệt độ có thể được để cho giảm đến nhiệt độ làm sạch hoặc nhiệt độ môi trường mà không cần kiểm soát bên ngoài. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm lạnh là $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm lạnh có thể nhỏ hơn hai giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm lạnh là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm lạnh có thể nhỏ hơn ba giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm lạnh là $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm lạnh có thể nhỏ hơn bốn giờ. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 200°C trong khi làm lạnh có kiểm soát, thì việc kiểm soát có thể dừng lại. Sau thời gian làm lạnh có kiểm soát, nhiệt độ có thể giảm với tốc độ cao hoặc thấp hơn tốc độ kiểm soát ban đầu.

Chất oxy hóa chứa flo có thể là F_2 , HF , SF_6 , BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , KF , AlF_3 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF , XeF_2 , XeF_4 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 hoặc tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất oxy hóa trong khí quyển có thể thay đổi để thu được chất phát quang bền màu, cụ thể là cùng với sự thay đổi của thời gian và nhiệt độ. Khi chất oxy hóa chứa flo là F_2 , khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn cũng có thể hữu hiệu trong một vài phương án. Cụ thể, khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 5% F_2 và cụ thể hơn ít nhất là 20% F_2 . Khí quyển còn có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, trong hỗn hợp bất kỳ với chất

oxy hóa chứa flo. Theo phương án cụ thể, khí quyển gồm có khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Cách cho tiền chất tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo không bị giới hạn và có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đủ để chuyển hóa tiền chất thành chất phát quang bền màu có đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, khoang chứa tiền chất có thể được định liều và tiếp theo bị kín sao cho tạo ra sự quá áp khi buồng này được đun nóng, và trong buồng khác, hỗn hợp flo và nitơ được thổi qua quy trình tôi để đảm bảo áp suất đồng nhất hơn. Theo một số phương án, một lượng chất oxy hóa chứa flo bổ sung có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình bao gồm bước cho tiền chất ở nhiệt độ cao tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu; tiền chất này được chọn từ nhóm bao gồm:

$A_2[MF_5]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;

$A_3[MF_6]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;

$Zn_2[MF_7]:Mn^{4+}$, trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;

$A[In_2F_7]:Mn^{4+}$ trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng;

$A_2[MF_6]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Ge, Si, Sn, Ti, Zr, và tổ hợp của chúng;

$E[MF_6]:Mn^{4+}$, trong đó E được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Ge, Si, Sn, Ti, Zr, và tổ hợp của chúng;

$Ba_{0,65}Zr_{0,35}F_{2,70}:Mn^{4+}$; và

$A_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$ trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng; và

Lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến khoảng 4% khối lượng, tính theo tổng khối lượng.

Lượng mangan trong tiền chất pha tạp Mn^{4+} có thể thấp đến mức khoảng 0,9% khối lượng (khoảng 2,5 mol), và theo một số phương án có thể thấp đến mức 1,5% khối lượng (khoảng 6% mol). Lượng mangan trong tiền chất pha tạp Mn^{4+} có thể cao đến mức khoảng 3% khối lượng (khoảng 12% mol), và cụ thể là khoảng 3,4% khối lượng (khoảng 14% mol), và cụ thể hơn là khoảng 4% khối lượng (khoảng 16,5% mol). Thời gian, nhiệt độ và chất oxy hóa chứa flo dùng cho quy trình này là được mô tả trên đây.

Độ bền màu và hiệu suất lượng tử của chất phát quang được tối trong quy trình theo sáng chế có thể được gia tăng bằng cách xử lý chất phát quang ở dạng hạt bằng dung dịch bão hòa chứa chế phẩm có công thức II:



(II)

trong dung dịch axit flohydric trong nước, như được mô tả trong US 8,252,613. Nhiệt độ tại đó chất phát quang được cho tiếp xúc với dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến khoảng 50°C. Khoảng thời gian cần để tạo ra chất phát quang bền màu nằm trong khoảng từ một phút đến khoảng năm giờ, cụ thể là từ khoảng năm phút đến khoảng một giờ. Nồng độ axit flohydric trong dung dịch HF trong nước nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến khoảng 70% khối lượng, cụ thể là khoảng 40% khối lượng đến khoảng 70% khối lượng. Các dung dịch ít cô đặc có thể tạo ra chất phát quang với hiệu suất thấp hơn.

Các trị số số học bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn theo số gia của một đơn vị với điều kiện có khoảng cách ít nhất là 2 đơn vị giữa trị số nhỏ hơn bất kỳ đến trị số cao hơn bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu chỉ ra là lượng của một thành phần hoặc trị số của một biến của quy trình, ví dụ, như nhiệt độ, áp suất, thời gian và các biến tương tự, ví dụ, từ 1 đến 90, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 80, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 70, là được dự định là các trị số như nằm trong khoảng từ 15 đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32 v.v. là được liệt kê một cách rõ ràng trong bản mô tả này. Đối với các trị số nhỏ hơn một, một đơn vị được coi là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, nếu phù hợp. Đây chỉ là các ví dụ mà bản mô tả này dự định và tất cả các tổ hợp trị số số học có thể giữa trị số nhỏ nhất

đến trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả theo cách tương tự.

Thiết bị chiếu sáng hoặc tổ hợp phát sáng hoặc đèn 10 theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên FIG. 1. Thiết bị chiếu sáng 10 bao gồm nguồn phát xạ chất bán dẫn, được thể hiện dưới dạng vi mạch diot phát sáng (light emitting diode-LED) 12, và dây chì 14 được nối điện với vi mạch LED. Dây chì 14 có thể là dạng dây mảnh được đỡ bởi khung chì dày hơn 16 hoặc dây chì này có thể là điện cực tự đỡ và có thể bỏ qua khung chì. Dây chì 14 cung cấp dòng điện cho vi mạch LED 12 và do đó, làm cho nó phát xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn sáng màu xanh dương bằng chất bán dẫn hoặc UV bất kỳ mà có thể tạo ra ánh sáng trắng khi sự phát xạ phát ra của nó được hướng vào photpho. Theo một phương án, nguồn sáng bằng chất bán dẫn là LED phát màu xanh dương pha tạp nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm điôt bán dẫn dựa vào các lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát ra cao nhất nằm trong khoảng từ 250 đến 550nm. Cụ thể, LED có thể chứa ít nhất một lớp chất bán dẫn bao gồm GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể bao gồm hợp chất chất bán dẫn nitrua được thể hiện bằng công thức $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (trong đó $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$ và $i + j + k = 1$) có bước sóng phát lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550 nm. Theo phương án cụ thể, vi mạch là LED phát tia UV gần hoặc màu xanh dương có đỉnh bước sóng phát nằm trong khoảng từ 400 đến khoảng 500nm. Các chất bán dẫn dùng cho LED là đã biết rõ trong lĩnh vực này. Nguồn phát xạ được mô tả trong bản mô tả này ở dạng LED cho tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này dùng để chỉ tất cả các nguồn phát xạ chất bán dẫn bao gồm, ví dụ, diot laze chất bán dẫn. Ngoài ra, mặc dù sự thảo luận chung của các kết cấu để làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được tập trung vào các nguồn sáng trên cơ sở LED vô cơ, sẽ được hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi các nguồn phát xạ trừ khi có quy định khác và chỉ dẫn bất kỳ đến chất bán dẫn, chất bán dẫn LED, hoặc vi mạch LED là đại diện duy nhất của nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, diot phát sáng hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm chất phát quang 22 được ghép phát xạ vào vi mạch LED 12. Việc được ghép phát xạ được có nghĩa là các bộ phận được kết hợp với nhau vì vậy sự phát xạ được phát ra từ bộ phận này được truyền đến bộ phận khác. Chế

phẩm chất phát quang 22 được lắng phủ lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù gốc nước chứa (các) chất phát quang có thể được tạo thành, và phủ dưới dạng lớp chất phát quang lên bề mặt LED. Theo một phương pháp dạng này, vữa silicon trong đó các hạt chất phát quang được tạo huyền phù một cách ngẫu nhiên được bố trí xung quanh đèn LED. Phương pháp này chỉ nhằm ví dụ về các vị trí có thể của chế phẩm chất phát quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên hoặc trực tiếp lên bề mặt phát sáng của vi mạch LED 12 bằng cách phủ và sấy khô huyền phù chất phát quang trên vi mạch LED 12. Trong trường hợp huyền phù gốc silicon, huyền phù này được lưu hóa ở nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và chất bao 20 đều phải trong suốt để cho phép ánh sáng màu trắng 24 truyền qua được các chi tiết này. Mặc dù không nhằm mục đích giới hạn, theo một số phương án, cỡ hạt trung bình của chế phẩm chất phát quang nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50 micron, cụ thể là từ khoảng 15 đến khoảng 35 micron.

Theo phương án khác, chế phẩm chất phát quang 22 được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 12. Chất phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao 20 hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Ánh sáng màu xanh dương được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng màu trắng. Nếu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thì bột chất phát quang có thể được bổ sung vào polyme hoặc tiền chất silicon, được nạp xung quanh vi mạch LED 12, và sau đó, tiền chất polyme có thể được lưu hóa để hóa rắn polyme hoặc vật liệu silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác khác đã biết cũng có thể được sử dụng, như nạp chuyển.

Theo một số phương án, vật liệu chất bao 20 là nền silicon có chỉ số khúc xạ R , và, ngoài chế phẩm chất phát quang 22, chứa chất pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn khoảng 5% và chỉ số khúc xạ $R \pm 0,1$. Chất pha loãng có chỉ số khúc xạ $\leq 1,7$, cụ thể là $\leq 1,6$, và cụ thể hơn là $\leq 1,5$. Theo phương án cụ thể, chất pha loãng là có công thức II, và có chỉ số khúc xạ khoảng 1,4. Việc bổ sung vật liệu không hoạt động quang học vào hỗn hợp chất phát quang/silicon có thể tạo ra sự phân phối thông lượng ánh sáng từ từ hơn qua hỗn hợp chất phát quang/chất bao và có thể dẫn đến làm giảm hư tổn chất phát quang. Các chất thích hợp làm chất pha loãng bao gồm hợp chất florua như LiF , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , AlF_3 , K_2NaAlF_6 , KMgF_3 , CaLiAlF_6 , K_2LiAlF_6 , và K_2SiF_6 , có chỉ số khúc xạ nằm

trong khoảng từ 1,38 (AlF_3 và K_2NaAlF_6) đến khoảng 1,43 (CaF_2), và polyme có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,254 đến khoảng 1,7. Ví dụ không giới hạn về các polyme thích hợp để làm chất pha loãng bao gồm polycarbonat, polyesters, nylon, polyeteimit, polyeteketon, và polyme có nguồn gốc từ styren, acrylat, metacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit, và etylen oxit monome, và copolyme của chúng, bao gồm các dẫn xuất halogen hóa và không halogen hóa. Các bột polyme có thể được kết hợp trực tiếp vào chất bao silicon trước khi lưu hóa silicon.

Theo phương án khác nữa, chế phẩm chất phát quang 22 được phủ lên bề mặt của vỏ 18, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 12. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 18, mặc dù chất phát quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phần trên của bề mặt của vỏ. Ánh sáng màu xanh dương/UV được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng màu trắng. Tất nhiên, chất phát quang có thể nằm ở hai hoặc toàn bộ ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí bất kỳ thích hợp khác, như tách rời khỏi vỏ hoặc tích hợp vào LED.

FIG. 2 minh họa kết cấu thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng với các hình từ FIG. 1-4 (ví dụ 12 trên FIG. 1 và 112 trên FIG. 2) liên quan đến các kết cấu tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ khi có quy định khác. Kết cấu của phương án theo FIG. 2 tương ứng với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ chế phẩm chất phát quang 122 là được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 112. Chất phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Việc phát xạ (được thể hiện bằng mũi tên 126) được phát bởi vi mạch LED 112 trộn với ánh sáng được phát bởi chất phát quang 122, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng màu trắng 124. Nếu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thì bột chất phát quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme, và nạp xung quanh vi mạch LED 112. Tiếp theo, polyme hoặc tiền chất silicon có thể được lưu hóa để hóa rắn polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác khác đã biết cũng có thể được sử dụng, như đúc chuyển.

FIG. 3 minh họa kết cấu có thể thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Kết cấu của phương án này được thể hiện trên FIG. 3 tương ứng với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ chế

phẩm chất phát quang 222 được phủ lên bề mặt của vỏ 218, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 212. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang 222 được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 218, mặc dù chất phát quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ, hoặc chỉ phần trên của bề mặt của vỏ. Ánh sáng phát xạ 226 được phát bởi vi mạch LED 212 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 222, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng màu trắng 224. Tất nhiên, các kết cấu của các hình từ FIG. 1-3 có thể được kết hợp, và chất phát quang có thể nằm ở bất kỳ hai hoặc tất cả ba vị trí, hoặc ở vị trí thích hợp bất kỳ khác, như tách rời khỏi vỏ, hoặc tích hợp vào LED.

Trong kết cấu bất kỳ trong số các kết cấu nêu trên, đèn còn có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng không đáng kể của chất hấp thụ.

Như được thể hiện trong kết cấu thứ bốn trên FIG. 4, vi mạch LED 412 có thể được gắn vào trong cốc phản chiếu 430. Cốc 430 này có thể được làm từ hoặc được phủ bằng chất điện môi, như nhôm oxit, titan oxit, hoặc các bột điện môi khác đã biết trong lĩnh vực này, hoặc được phủ bằng kim loại phản chiếu, như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của kết cấu của phương án trên FIG. 4 là tương tự như phần còn lại bất kỳ của các hình vẽ trên đây, và có thể bao gồm hai dây chì 416, dây dẫn 432, và vật liệu chất bao 420. Cốc phản chiếu 430 được đỡ bởi dây chì thứ nhất 416 và dây dẫn 432 được sử dụng để nối điện với vi mạch LED 412 bằng dây chì thứ hai 416.

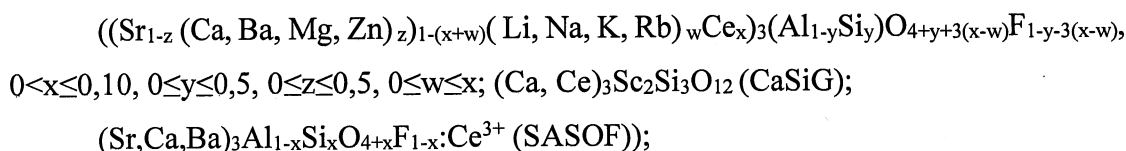
Kết cấu khác (cụ thể cho ứng dụng đèn nền) là diot phát sáng 550 loại gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ như được minh họa trên FIG. 5. SMD này là "loại phát bên cạnh" và có cửa sổ phát sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn ánh sáng 554. Gói SMD có thể bao gồm vi mạch LED như được xác định trên đây, và chất phát quang được kích thích bởi ánh sáng phát ra từ vi mạch LED. Các thiết bị đèn nền khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, TV, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn ánh sáng bán dẫn; và chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế.

Khi được sử dụng với đèn LED phát ở bước sóng nằm trong khoảng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều chất phát quang thích hợp khác, hệ thống chiếu sáng thu được

sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 còn có thể bao gồm hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng không đáng kể của chất hấp thụ.

Ngoài chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu, chế phẩm chất phát quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều các chất phát quang khác. Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng kết hợp với LED phát xạ màu xanh dương hoặc UV gần trong khoảng từ 250 đến 550nm, ánh sáng thu được được phát bởi tổ hợp này sẽ là ánh sáng màu trắng. Các nguồn chất phát quang khác như màu xanh lá, màu xanh dương, màu vàng, màu đỏ, màu da cam, hoặc chất phát quang màu khác có thể được sử dụng trong hỗn hợp này để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được và tạo ra sự phân phối công suất phổ đặc trưng. Các chất khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất phát quang 22 bao gồm polyme điện phát quang như polyflorene, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl floren) và copolyme của chúng, như poly(9,9'-dioctylflorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)diphenyl-amin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylenvinylene và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể bao gồm thuốc nhuộm hoặc phức kim loại lân quang màu xanh dương, màu vàng, màu da cam, màu xanh lá hoặc màu đỏ, hoặc tổ hợp của chúng. Các chất thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm màu đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm màu xanh lá) và iridi (III) bis(2-(4,6-diflophenyl)pyridinato-N,C2) (thuốc nhuộm màu xanh dương). Các phức kim loại huỳnh quang và lân quang có bán trên thị trường của ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm màu xanh lá ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm màu xanh dương ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Nguồn chất phát quang thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất phát quang 22, ngoài chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:



$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot v\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 < v \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; \text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}; 2\text{SrO} \cdot 0,84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}; \text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-; \text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}; \text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-;$
 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-\xi}\text{O}_{4-2\xi}:\text{Eu}^{2+}$
 (trong đó $-0,2 \leq \xi \leq 0,2$); $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}; (\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (trong đó
 $0 \leq \alpha \leq 0,5$);
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+};$
 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; \text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+};$
 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+};$
 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}; \text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+};$
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $2\beta + 4\gamma = 3\mu$);
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 \leq x \leq 2$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si}, \text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$ (trong đó $-0,5 \leq u \leq 1,$
 $0 < v \leq 0,1,$ và $0 \leq w \leq 0,2$); $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\varphi}\text{Ca}_\varphi\text{Si}_4\text{N}_{6+\varphi}\text{C}_{1-\varphi}:\text{Ce}^{3+}$, (trong đó $0 \leq \varphi \leq 0,5$);
 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})$
 $\alpha\text{-SiAlON}$ pha tạp bằng Eu^{2+} và/hoặc $\text{Ce}^{3+}; (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+};$
 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}, 3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}; (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}; \text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$, (trong đó $0 \leq c \leq 0,2, 0 \leq f \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3$, (trong đó $0 \leq h \leq 0,2, 0 \leq r \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_t\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$, (trong đó $0 \leq s \leq 0,2, 0 \leq t \leq 0,2, s+t > 0$); và
 $\text{Ca}_{1-\sigma-\chi-\phi}\text{Ce}_\sigma(\text{Li}, \text{Na})_\chi\text{Eu}_\phi\text{Al}_{1+\sigma-\chi}\text{Si}_{1-\sigma+\chi}\text{N}_3$, (trong đó $0 \leq \sigma \leq 0,2, 0 \leq \chi \leq 0,4, 0 \leq \phi \leq 0,2$).

Cụ thể là, chế phẩm chất phát quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phát quang mà tạo ra sự phân phối năng lượng phổ màu xanh khi chiếu bức xạ cực tím, màu tím, hoặc màu xanh dương. Trong ngữ cảnh của sáng chế, nó được dùng để chỉ chất phát quang màu xanh hoặc vật liệu chất phát quang màu xanh. Chất phát quang màu xanh có thể ở dạng một thành phần hoặc hỗn hợp mà phát ra ánh sáng trong khoảng từ màu xanh

lá đến màu xanh lá-vàng đến vàng, như ytri nhôm granat pha tạp xeri, cụ thể là $(Y,Gd,Lu,Tb)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$. Chất phát quang màu xanh còn có thể là hỗn hợp gồm vật liệu granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ. Ví dụ, granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang xanh dương có thể được sử dụng kết hợp với granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang đỏ, tạo ra hỗn hợp có sự phân phối năng lượng phổ màu xanh lá. Granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ là đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, chống lại đường chuẩn chất phát quang $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, granat dịch chuyển sang xanh dương có thể được thay thế Lu^{3+} cho Y^{3+} , thay thế Ga^{3+} cho Al^{3+} , hoặc lượng pha tạp Ce^{3+} thấp hơn trong chế phẩm chất phát quang $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Granat dịch chuyển sang đỏ có thể được thay thế Gd^{3+}/Tb^{3+} cho Y^{3+} hoặc lượng pha tạp Ce^{3+} cao hơn.

Tỷ lệ của mỗi loại chất phát quang riêng rẽ trong hỗn hợp chất phát quang có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của ánh sáng ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi chất phát quang trong các phương án hỗn hợp chất phát quang có thể được điều chỉnh sao cho khi việc phát của chúng được trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, sẽ tạo ra ánh sáng nhìn thấy có trị số x và y đã định trên biểu đồ kết tủa CIE. Như đã nêu, tốt hơn nếu ánh sáng màu trắng được tạo ra. Ánh sáng màu trắng này, ví dụ, có thể có trị số x nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55, và trị số y nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55. Tuy nhiên, như đã nêu độ đồng nhất chính xác và lượng của mỗi loại chất phát quang trong chế phẩm chất phát quang có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng. Ví dụ, các vật liệu có thể được sử dụng cho LED được dự định để dùng cho đèn nền màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display-LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu LED sẽ được điều chỉnh một cách thích hợp dựa trên màu trắng, màu đỏ, màu xanh lá, và màu xanh dương mong muốn sau khi đi qua LCD/bộ lọc màu. Danh sách các chất phát quang tiềm năng để trộn được đưa ra trong bản mô tả này không nhằm giới hạn và chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có thể được trộn với một số loại chất phát quang có khả năng phát khác nhau để đạt được sự phân phối công suất phổ mong muốn.

Theo một số phương án, thiết bị chiếu sáng 10 có nhiệt độ màu nhỏ hơn hoặc bằng 4200°K, và chế phẩm chất phát quang 22 bao gồm chất phát quang đỏ cấu thành từ chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I. Điều này có nghĩa là, chỉ chất phát quang đỏ có mặt trong chế phẩm chất phát quang 22 là chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu; cụ thể là, chất phát quang là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$. Chế phẩm này có thể còn bao gồm chất

phát quang màu xanh lá. Chất phát quang màu xanh lá có thể là granat pha tạp Ce^{3+} hoặc hỗn hợp của các granat, cụ thể là ytri nhôm granat pha tạp Ce^{3+} , và cụ thể là, YAG có công thức $(\text{Y,Gd,Lu,Tb})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Khi chất phát quang đỏ là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tỷ lệ khối lượng của chất phát quang đỏ với chất phát quang màu xanh lá có thể nhỏ hơn 3,3, là có thể thấp hơn đáng kể tỷ lệ của các chất phát quang đỏ của chế phẩm, nhưng có lượng pha tạp Mn thấp hơn.

Thiết bị LED kết hợp chất phát quang bền màu và được sử dụng cho chiếu sáng nền hoặc chiếu sáng trang trí nói chung có thể có độ dịch chuyển màu $<1,5$ MacAdam elip trong 2,000 giờ vận hành thiết bị, và, theo phương án cụ thể, <1 MacAdam elip trong 2,000 giờ, trong đó hợp phần chất phát quang/polyme được tiếp xúc trực tiếp với bề mặt vi mạch LED, hiệu suất phích cắm tường LED lớn hơn 40%, và mật độ dòng LED lớn hơn 2 A/cm^2 . Trong thử nghiệm được tăng tốc, trong đó hỗn hợp chất phát quang/polyme được tiếp xúc trực tiếp với bề mặt vi mạch LED, hiệu suất phích cắm tường LED lớn hơn 18%, và mật độ dòng LED lớn hơn 70 A/cm^2 , thiết bị LED có thể có độ dịch chuyển màu $<1,5$ MacAdam elip trong 30 phút.

Chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác ngoài các ứng dụng được mô tả trên đây. Ví dụ, các chất này có thể được sử dụng làm chất phát quang trong đèn huỳnh quang, trong ống tia âm cực, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Các chất này còn có thể được sử dụng làm thiết bị đếm nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gama, trong máy chụp cắt lớp hoặc trong máy laze. Các ứng dụng này chỉ nhằm mục đích ví dụ và không giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình chung

Điều chế mẫu bằng silicon

Các mẫu được điều chế bằng cách trộn 500mg vật liệu cần thử nghiệm với 1,50g silicon (Sylgard 184). Hỗn hợp này được loại khí trong buồng chân không trong khoảng 15 phút. Hỗn hợp này (0,70g) was được rót vào khuôn hình đĩa (đường kính 28,7mm và độ dày 0,79mm) và nung trong 30 phút ở 90°C . Mẫu được cắt thành các hình vuông có kích thước khoảng 5mm x 5mm để thử nghiệm.

Thử nghiệm độ bền

Điều kiện thông lượng ánh sáng cao

Diod laser phát ở bước sóng 446nm được ghép cặp với sợi quang học và ống chuẩn trực ở đầu kia của nó. Công suất đầu ra là 310mW và đường kính chùm tại mẫu là 700 micron. Điều này tương đương với thông lượng 80W/cm² trên bề mặt mẫu. Phổ phân phối năng lượng phổ (SPD) là tổ hợp của việc phát xạ tán xạ từ laser và việc phát từ chất phát quang được kích thích được gom bằng hình cầu tích hợp 1m (đường kính) và dữ liệu được xử lý bằng phần mềm quang phổ kế (Specwin). Vào các khoảng thời gian hai phút một lần, năng lượng tích hợp từ việc phát bằng laser và chất phát quang được ghi lại trong khoảng thời gian 21 giờ bằng cách tích hợp SPD lần lượt nằm trong khoảng từ 400nm đến 500nm và 550nm đến 700nm. Kết quả đo trong 90 phút đầu tiên được loại bỏ để tránh sự ảnh hưởng do việc ổn định nhiệt của laser. Tỷ lệ phần trăm hao hụt cường độ do việc làm hư hại bởi laser được tính toán như sau:

$$\text{Hao hụt cường độ (\%)} = 100 \frac{(\text{Công suất} - \text{Công suất ban đầu})}{\text{Công suất ban đầu}}$$

Mặc dù chỉ năng lượng phát từ chất phát quang được lập đồ thị, năng lượng tích hợp từ laser phát cũng như các vị trí đỉnh của nó được theo dõi để đảm bảo laser còn lại sẽ ổn định (thay đổi nhỏ hơn 1%) trong quá trình thử nghiệm.

Xử lý nhiệt độ cao độ ẩm cao (High Temperature High Humidity-HHTH)

Các mẫu để xử lý nhiệt độ cao độ ẩm cao (HHTH) được tạo ra bằng cách trộn bột chất phát quang thành chất kết dính methyl silicon hai phần (RTV-615, Momentive Performance vật liệu) với tỷ lệ 0,9g chất phát quang trên 0,825g silicon (phần A+B). Tiếp đó, rót hỗn hợp chất phát quang/silicon này vào đồ chứa mẫu nhôm và lưu hóa ở 90°C trong 20 phút. Các mẫu đối chứng được bảo quản trong môi trường nitơ, và các mẫu dùng cho điều kiện HHTH được đặt vào buồng khí quyển kiểm soát độ ẩm tương đối 85°C/85%. Các mẫu HHTH được lấy ra một cách định kỳ và cường độ phát quang của chúng trong điều kiện kích thích 450nm được so sánh với cường độ của mẫu đối chứng.

Độ chói tương đối

Bảng chất phát quang chứa 25% khối lượng chất phát quang, chiều rộng 1¼ inso (3,17cm) và dày 1/32 inso (0,08cm), được sản xuất theo quy trình nêu trên. Đặt bảng này vào giữa hệ thống được tích hợp gương cầu cách xa đèn LED khoảng 1/2 inso (1,27cm)

và được giữ tại chỗ bằng cái chêm hình trụ được phủ màng có độ phản chiếu cao. Cường độ phát được đo ở bước sóng nằm trong khoảng từ 550 nm đến 700 nm, tích hợp và bình thường hóa để phát mẫu đối chứng chứa $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ thương mại chứa 0,7% khối lượng Mn, được mua từ ShinEtsu Chemicals.

Ví dụ 1-4: Điều chế $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ với lượng mangan nằm trong khoảng từ 0,91% khối lượng đến 1,19% khối lượng

Lượng và sự phân phối nguyên liệu ban đầu trong Cốc A-D được thể hiện trong Bảng 1. Đối với Ví dụ 4, 5ml axeton còn được bổ sung vào Cốc B. Quy trình: Cốc A được khuấy mạnh, và các chất trong Cốc B được bổ sung nhỏ giọt vào với tốc độ 75 ml/phút trong 30 giây và tiếp đó, 60ml/phút trong phần thời gian còn lại của phản ứng. Các chất trong Cốc D được bổ sung nhỏ giọt vào Cốc A với tốc độ 13ml/phút trong 20 giây sau khi các chất trong Cốc B bắt đầu được bổ sung vào. Các chất trong Cốc C được bổ sung nhỏ giọt vào Cốc A với tốc độ 13 ml/phút trong 30 giây sau khi các chất trong Cốc B bắt đầu được bổ sung vào. Chất kết tủa được tiêu hóa trong 5 phút và dừng khuấy. Dịch nổi được gạn, và chất kết tủa được lọc trong chân không, rửa một lần bằng axetic axit và hai lần bằng axeton, và tiếp theo, sấy khô trong chân không. Bột đã sấy khô được rây qua sàng cỡ 44 micron, và được tôi trong điều kiện 20% F_2 trong 8 giờ ở 540 °C. Chất phát quang đã tôi được rửa trong dung dịch HF 49% trung hòa bằng K_2SiF_6 , sấy khô trong chân không và rây.

Lượng mangan được kết hợp vào chất phát quang được xác định bằng phương pháp phổ khối lượng plasma cảm ứng (inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS), và được thông báo theo% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chất phát quang.

Bảng 1				
Nguồn	KF (g)	K_2MnF_6 (g)	H_2SiF_6 35% (ml)	HF 49% (ml)
Ví dụ 1: Mn 0,91%				
Cốc A	19g	1,19		100
Cốc B			47,3	150
Cốc C		1,45		25
Cốc D	8,9			20

Bảng 1				
Nguồn	KF (g)	K_2MnF_6 (g)	H_2SiF_6 35% (ml)	HF 49% (ml)
Ví dụ 2: 1,19% Mn				
Cốc A	19	0,88		90
Cốc B			46,8	148
Cốc C		2,04		35
Cốc D	8,9			20
Ví dụ 3: 1,17% Mn				
Cốc A	14	0,88		85
Cốc B			46,6	147
Cốc C		2,0		30
Cốc D	14			28
Ví dụ 4: 0,94% Mn				
Cốc A	10	0,88		80
Cốc B			46,6	147
Cốc C		2,0		30
Cốc D	14			28

Các mẫu được đánh giá mức độ phá hỏng bởi laze, hiệu suất lượng tử (được thông báo dưới dạng QE tương đối, đặt trị số QE của vật liệu đối chứng chứa $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ thương mại chứa 0,7% khối lượng Mn, được mua từ ShinEtsu Chemicals, đến 100%) và độ hấp thụ ở 450 nm. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2. Có thể thấy rằng mức độ phá hỏng bởi laze là thấp hơn, và QE và độ hấp thụ là cao hơn so với đối chứng có bán trên thị trường.

Bảng 2				
Ví dụ số	Mức độ phá hồng bởi laze	QE (tương đối)	Độ hấp thụ 450nm	% khối lượng Mn
Đối chứng	7,2%	100,0%	68,8%	0,73%
1	1,0%	103,0%	74,0%	0,91%
2	2,7%	103,6%	80,1%	1,19%
3	1,3%	101,6%	75,3%	1,17%
4	1,5%	103,3%	73,0%	0,94%

Ví dụ so sánh 1

Kali flosilicat pha tạp Mn, chứa Mn với lượng 0,84% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của chất, được tôi trong lò nung ở 540°C dưới áp suất 10psi (68,94kPa) 20%F₂/80%N₂ trong 8 giờ. Chất phát quang đã tôi được rửa trong dung dịch HF 49% bão hòa bằng K₂SiF₆, sấy khô trong chân không và rây. Chất phát quang này và mẫu thương mại được tôi nhưng không được xử lý được thử nghiệm trong điều kiện thông lượng ánh sáng cao. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3				
Ví dụ số	Mức độ phá hồng bởi laze	QE tương đối, %	%Mn	Điều kiện
Đối chứng	10,9%	100	0,84%	Không xử lý
Ví dụ so sánh 1	1,5%	107,5	0,82%	540°C trong 10psi (68,94kPa) 20%F ₂ /80%N ₂ trong 8 giờ

Ví dụ 5 và 6: Đặc tính của K₂SiF₆:Mn⁴⁺ chứa mangan với lượng 0,9% và 1,25% khối lượng

Nguyên liệu kali flosilicat pha tạp Mn được điều chế và xử lý như trong Ví dụ 1-4. Hiệu suất lượng tử và thời gian phân rã được đo và % khối lượng Mn được xác định bằng ICP-MS, trước và sau khi xử lý. Kết quả được thể hiện trong Bảng 4. Có thể thấy rằng hiệu suất lượng tử của mẫu chứa Mn cao được cải thiện, và việc khởi phát/tác dụng của nồng độ tôi giảm xuống. Sự cải thiện QE ít nhất là lớn hơn một cách đáng kể sự cải

thiện ở mẫu có lượng Mn thấp hơn. Ví dụ, QE của chất phát quang của ví dụ so sánh 1, chứa 0,84% khối lượng Mn, tăng từ 100 (tương đối) đến 107 (tương đối), tăng khoảng 7%, trong khi độ tăng được thể hiện trong Bảng 4 là khoảng 15% đối với mẫu chứa 0,9% khối lượng Mn, và khoảng 20% đối với mẫu chứa 1,25% khối lượng Mn.

Bảng 4				
Ví dụ số	QE (tương đối)	Thời gian phân rã	Lượng Mn (% khối lượng)	Ghi chú
5	90	8,19 ms	0,94%	Trước khi xử lý
	104,5	8,70 ms	0,90%	Sau khi xử lý
6	80	7,95 ms	1,39%	Trước khi xử lý
	103	8,69 ms	1,25%	Sau khi xử lý

Ví dụ so sánh 2

Chất phát quang $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ thương mại có hàm lượng mangan là 0,70% (được xác định bằng ICP) được cho vào lò nung trong môi trường nitơ (80%) và flo (20%) ở 10 psi (68,94kPa) và được đun nóng ở 540°C trong 8 giờ. Sau 8 giờ, nhiệt độ được làm giảm với tốc độ 10°C mỗi phút. Chất phát quang đã tôi được rửa trong dung dịch HF 49% bão hòa bằng K_2SiF_6 , sấy khô trong chân không và rây.

Ví dụ 7: Làm lạnh chậm sau khi tôi

Chất phát quang $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ thương mại có hàm lượng mangan là 0,70% (được xác định bằng ICP) được cho vào lò nung trong môi trường nitơ (80%) và flo (20%) ở 10 psi (68,94kPa) và được đun nóng ở 540°C trong 8 giờ. Sau 8 giờ, nhiệt độ được làm giảm với tốc độ 1°C mỗi phút. Chất phát quang đã tôi được rửa trong dung dịch HF 49% bão hòa bằng K_2SiF_6 , sấy khô trong chân không và rây.

Độ bền của chất phát quang của Ví dụ so sánh 2 và Ví dụ 7 được đánh giá và so sánh với mẫu đối chứng không được xử lý có hàm lượng mangan 0,70%. Việc tôi cải thiện được độ bền, và sử dụng việc làm nguội chậm làm giảm thêm% hao hụt cường độ.

Ví dụ 8-23: $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ với lượng mangan nằm trong khoảng từ 1,1% khối lượng đến 5,3% khối lượng

Ví dụ so sánh 3-5: $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ với lượng mangan nằm trong khoảng từ 0,52% khối lượng đến 0,79% khối lượng

Vật liệu kali flosilicat pha tạp Mn được điều chế và hậu xử lý như trong các Ví dụ 1-4, ngoại trừ lượng vật liệu thô được điều chỉnh theo lượng mangan cao hơn. Hiệu suất lượng tử tương đối, thời gian sống phân rã phát và độ chói được đo đối với các sản phẩm trước và sau khi hậu xử lý. Kết quả được thể hiện trong Bảng 5.

Bảng 5								
			Trước			Sau		
Ví dụ so sánh số	Ví dụ số	$[Mn^{4+}]$, % khối lượng	QE tương đối, %	Độ chói tương đối, %	Thời gian sống, ms	QE tương đối, %	Độ chói tương đối, %	Thời gian sống, ms
1		0,52	92	88		104	95	8,6
2		0,7	98		8,4	106	110	8,6
3		0,79	97	106	8,4	106	117	8,6
	8	1,1				103	134	8,6
	9	1,4	89	122	8,0	104	140	8,6
	10	2,1	83	124	7,7	102	151	8,5
	11	2,6	69	108	7,2	101	154	8,5
	12	2,7	76	123		98	156	8,5
	13	2,9	65	105	7,2	97	158	8,5
	14	3,0	72	110	7,1	105	163	8,4
	15	3,2	59	93	7,3	89	137	8,2
	16	3,4	60	95	6,8	98	155	8,4
	17	3,4	51	85	6,8	95	153	8,4
	18	3,5	53	85	6,9	91	143	8,3
	19	3,6	53	87	7,0	88	141	8,2
	20	3,9	30	53	6,3	67	116	7,8
	21	4,0	42	69	6,7	82	135	8,1
	22	4,4	17	29	7,9	36	61	6,8
	23	5,3	7	11	4,3	31	53	7,0

Các mẫu không được xử lý có QE tương đối thấp hơn 90% ở nồng độ Mn^{4+} trên 1% do nồng độ tối. Khoảng tại đó QE vẫn cao được kéo dài đến ít nhất là 3% khối lượng sau khi hậu xử lý, và thời gian sống là lớn hơn 8,4 ms đến khoảng 3,4% khối lượng. Việc cải thiện đặc tính một cách đáng kể do việc hậu xử lý kéo dài đến khoảng 4% khối lượng.

Ví dụ 24: Hỗn hợp $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ với nhiệt độ màu 3000°K

Vật liệu kali flosilicat pha tạp Mn của các Ví dụ 2, 3 và 10 được trộn với YAG và các băng được sản xuất để phát ánh sáng có nhiệt độ màu 3000°K. Thành phần của hỗn hợp được thể hiện trên Bảng 6.

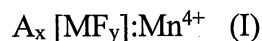
Bảng 6				
Thành phần của hỗn hợp				
Chất phát quang đỏ			YAG, % khối lượng	Silicon,% khối lượng
Ví dụ số	$[Mn^{4+}]$, % khối lượng	% khối lượng		
2	0,70%	20,8%	5,2%	74,0%
3	0,79%	18,6%	5,4%	76,0%
10	2,05%	8,4%	6,0%	85,6%

Có thể thấy rằng một lượng chất phát quang đỏ ít hơn đáng kể với nồng độ Mn cao hơn được sử dụng, so với vật liệu có nồng độ Mn thấp hơn.

Mặc dù chỉ một số dấu hiệu nhất định của sáng chế được minh họa và mô tả trong bản mô tả này, các cải biến và thay đổi khác có thể được tiến hành bởi các chuyên gia trong lĩnh vực này. Do đó, cần phải hiểu rằng các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo được nhằm để bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi nằm trong phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu, quy trình này bao gồm bước cho tiền chất có công thức (I):



ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ $500^{\circ}C$ đến $600^{\circ}C$ tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu;

trong đó:

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF]_y$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 4% khối lượng, tính theo tổng khối lượng;

quy trình này còn bao gồm bước làm giảm nhiệt độ với tốc độ được kiểm soát $\leq 5^{\circ}C$ mỗi phút.

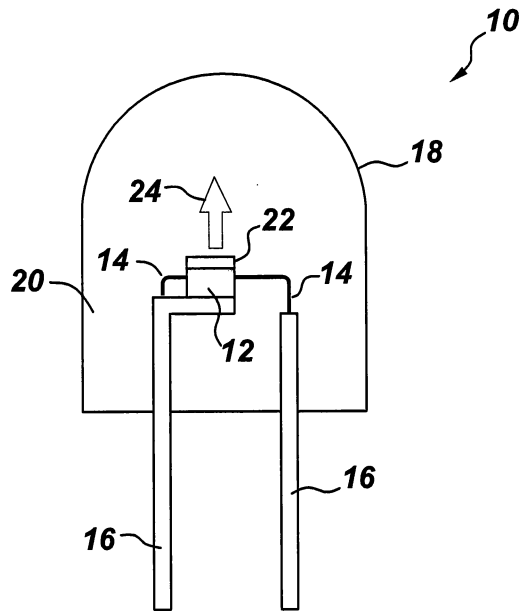
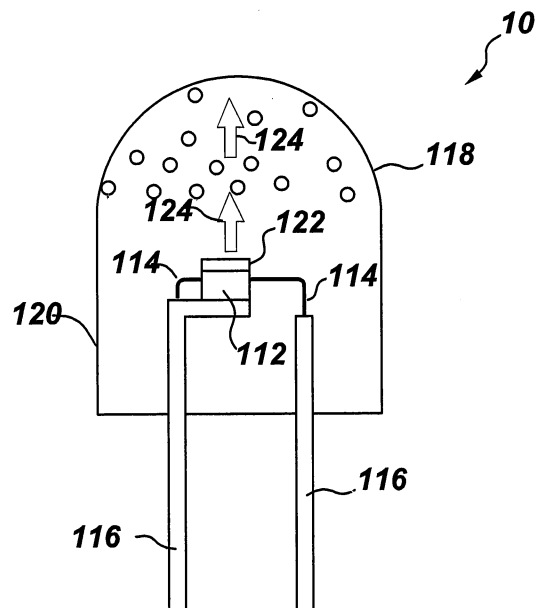
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,9% khối lượng đến 4% khối lượng.

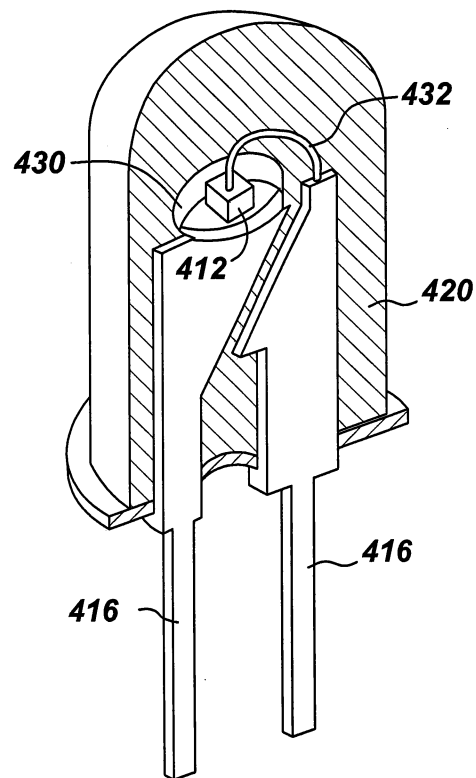
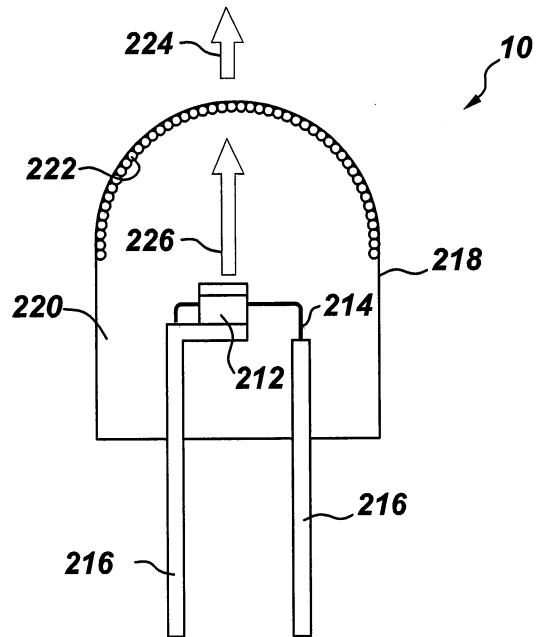
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,9% khối lượng đến 3,4% khối lượng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,9% khối lượng đến 3,0% khối lượng.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bền màu là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất oxy hóa chứa flo là F_2 .

*Fig. 1**Fig. 2*



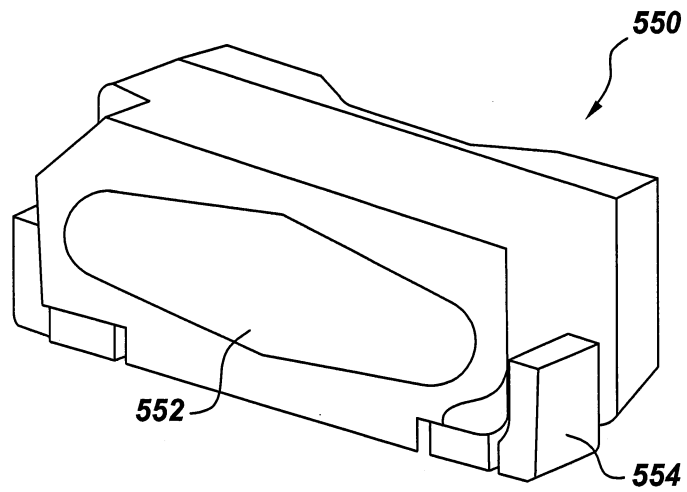


Fig. 5